論文特集「ケイ素化学の新しい展開」

(日本化学会誌, 1990, (5), p.583~588)

© 1990 The Chemical Society of Japan

Y-Si-Al 系酸窒化ガラスの合成と機械的性質

(1989年10月25日受理)

鈴木久男*・池田利正・齋藤 肇

陽イオン組成比を一定にして、窒素含有量にともなう Y-Si-Al 系酸窒化ガラスの機械的性質を調べた。その結果、酸窒化ガラスの密度は 7 at% 付近まで窒素含有量とともに増加したが、それ以上窒素含有量を増やしてもほぼ一定となった。一方、酸窒化ガラスの硬度、Young 率および破壊靱性値は窒素含有量とともに増加した。また、窒素含有量にともなう FT-IR スペクトルの変化から、窒素含有量が少ない酸窒化ガラスと多いガラスとでは、ガラスの微構造が異なることが予想された。

次に、窒素とケイ素の含有量を一定にして、Y/Al 比の変化にともなう酸窒化ガラスの機械的性質を調べた。窒素含有量が一定の場合、Y/Al 比の増加とともに硬度と Young 率は若干増加する傾向にあった。一方、破壊靱性値は Y/Al 比が増加すると単調に減少することがわかった。

また、同じ窒素含有量の酸窒化ガラスでも、溶融温度によりガラス構造が異なるものと推察された。

1 緒 言

酸窒化ガラスはケイ酸塩ガラス網目構造中の酸素を窒素で置換したガラスである。また、高温構造材料として期待される Si_3N_4 の焼結時に結晶粒界に生成するガラス相としてその研究が始まった。 Si_3N_4 の焼結には、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 MgO などの金属酸化物が助剤として加えられ液相焼結が行われる¹⁾。これらの添加剤は緻密化の際に Si_3N_4 表面の SiO_2 といくらかの Si_3N_4 と高温で反応し、酸窒化物液相を生成する。この液相は焼結を促進させ高密度化に寄与する反面、高温ではガラス相の軟化により強度低下を導く²⁾。このため Si_3N_4 焼結体の高温強度特性を把握する上で、粒界相としての酸窒化ガラスの研究は必要不可欠である。

また、酸窒化ガラスはガラス単体としてもその特性に興味をもたれる。すなわち、ガラス中への窒素の導入は物理的、化学的性質に大きな影響を与え³⁾、構造、機能両側面から新しい応用が期待されるからである。

本研究では、酸窒化ガラスの機械的性質に注目し、酸化物ガラスの中で最も Young 率が高い Y-Si-Al 系⁴⁾の酸窒化ガラスを溶融法により調製し、その性質と構造を明らかにすることを目的とする。この系は Si_3N_4 の焼結の際に一般的な Y_2O_3 - Al_2O_3 系助剤を用いた場合に、粒界相に生成する酸窒化ガラスである。

2 実 験

酸窒化ガラスの調製方法には種々の方法^{5)~8)}が報告されている

豊田工業大学機械システム工学科, 468 名古屋市天白区久方

- 1) T. Hayashi, H. Munakata, H. Suzuki, H. Saito, *J. Mater. Sci.*, **21**, 3501(1986).
- 2) 鈴木久男, 齋藤 肇, *94*, 81(1986).
- 3) R. E. Loehman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 491(1979).
- 4) M. J. Hyatt, D. E. Day, *ibid.*, **65**, C-123(1987).

が、本研究では比較的容易に高窒素含有のガラスが得られる高温溶融法を用いた。すなわち、原料として SiO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 あるいは AlN を用い、ボールミルで 12 時間湿式混合した。混合したパッチは乾燥後、ふた付きの黒鉛るつぽに入れ、管状電気炉中にモリブデン線で吊した。溶融は、1550~1650°C で 2 時間、窒素雰囲気に行った。冷却は、るつぽを大気中にすばやく取り出すことで行った。

得られた試料は X 線的に非晶質であることを確認した上で、目視による透光性があることをガラス化の基準とした(厚さ 1.5 mm の試料で文字が明瞭に判読できること)。密度は粉碎した後ピクノメーターを用いて測定した。破壊靱性値は微小圧子圧入破壊法⁹⁾(Indentation Micro-Fracture Method: IM 法)により、Young 率は KI 法¹⁰⁾(Knoop Indentation Method)で求めた。

3 結果と考察

3.1 窒素含有量とガラスの性質

一般に、窒素含有量はガラスの性質に大きな影響をおよぼす。また、ガラスの化学組成と屈折率、密度、熱膨張係数などの物理的性質との間には加成性が成り立つことが知られている。本研究では、ガラスの性質と窒素含有量の関係を明らかにするために、陽イオン組成は一定に保ち、陽イオンが物性値などに影響しない

- 5) T. H. Elmer, M. E. Nordberg, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 275(1967).
- 6) H. O. Mulfinger, *ibid.*, **49**, 462(1966).
- 7) A. Makishima, M. Mitomo, T. Tanaka, N. Ii, M. Tsutsumi, *Yogyo Kyokai Shi*, **88**, 701(1980).
- 8) C. J. Brinker, D. M. Haaland, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 758(1983).
- 9) 新原皓一, セラミックス, **20**, 12(1985).
- 10) D. B. Marshall, T. Noma, A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C-175(1982).

ように考慮した。組成は、Drew¹¹⁾により報告されている 14 eq% N のガラス化範囲のほぼ中央の組成、すなわち陽イオン比で Si:Y:Al=3:3:2 とした。窒素含有量は 0~13 at% に変化させた。

表 1 に作製した試料のバッチ組成、熔融温度および窒素含有量分析の結果を示す。窒素源として AlN を用いた場合、組成にかかわらず窒素含有量はほぼバッチ組成と一致した。しかしながら、窒素源として Si₃N₄ を用いた場合は何れのガラスの組成もバッチ組成より若干多くの窒素を含んでいた。これは、窒素源として Si₃N₄ を用いた場合、X 線的には非晶質であるが未熔融の Si₃N₄ が残存したためと推測される。Messier ら¹²⁾は、窒素源として Si₃N₄ を用いるより AlN を用いた方がより透光性の高い酸化ガラスが得られると述べているが、窒素源によりガラス熔融温度の最適値が存在するものと思われる。

図 1 に窒素含有量の増加に伴う密度の変化を示す。作花ら¹³⁾は Ca-Si-Al-O-N 系ガラスの密度を酸化物ガラスと同

Table 1 Batch compositions of glasses and melting temperatures

Sample No.	Nitrogen content (at%)	Analyzed nitrogen (at%)	Melting temperature (°C)
1	0	—	1550
2	3	3.38	1550
3	5	5.09	1550
4	7	6.81	1550
5	9	8.64	1600
6	11	10.99	1600
7	13	12.83	1650
8 ^{a)}	5	6.03	1550
9 ^{a)}	7	8.55	1550
10 ^{a)}	10	12.39	1600
11 ^{a)}	13	14.41	1625

a) Nitrogen sources of oxynitride glasses is AlN through sample No. 1 to 7 and Si₃N₄ through sample No. 8 to 11.

Fig. 1 Change in the densities of glasses with nitrogen content

様に加成性を用いて計算した。その結果、ガラス密度は窒素含有量とともに増加し、実測値とよく一致したと報告している。本研究においても、ガラスの密度は 7% 付近まで窒素含有量の増加につれて大きくなった。これは、Si-O 結合が Si-N 結合に置換されることにより、サブネットワーク（本論文ではガラス網目構造中の酸素が三個の窒素に置換され、3 個の Si 原子と結合してできる局所的に緻密な網目構造をこのように呼ぶことにする）が形成され、ガラス構造が緻密になることに起因していると思われる。窒素導入の初期段階においては密度は急激に増加するが、7 at% を越えた付近からその増加は顕著でなくなる。これは、窒素導入による網目構造の緻密化の効果が、酸素が窒素に置換される時の原子量の低下の効果を上回らなくなるためであり、窒素導入による緻密化の限界であるように思われる。また、高窒素含有組成においてはガラス中の窒素は非橋かけ酸素の位置を置換して、一部ガラス構造を緻密化しないように作用していると思われる。

図 2 および 3 に窒素含有量に伴う Vickers 硬度および Young 率の変化を示す。密度の増加が 7% 付近で飽和しているのに対し、Vickers 硬度および Young 率は窒素含有量とともに単調に増加した。これは、密度がガラスの微構造の影響を強く受けるのに対し、機械的性質は微構造にそれほど敏感でないことを示している。硬度や Young 率は、単にガラスの組成に比例するのではなく、成分元素間の結合様式や強さに密接に関係すると思

Fig. 2 Change in the Vicker's hardness of glasses with nitrogen content

Fig. 3 Change in the Young's moduli of glasses with nitrogen content

- 11) R. A. L. Drew, S. Hampshire, K. H. Jack, "Progress in Nitrogen Ceramics" ed. F. L. Riley, Martinus Nijhoff Publishers, (1983) p. 324.
- 12) D. R. Messier, E. J. Degere, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 601 (1984).
- 13) S. Sakka, K. Kamiya, T. Yoko, *J. Non-Cryst. Solids*, **56**, 147 (1983).

Fig. 4 Change in the fracture toughness of glasses with nitrogen content

われる。そして、窒素の導入によるサブネットワークの形成が7%付近で飽和しても、より共有結合性の強い Si-N 結合や Al-N 結合の数が増加することにより、硬度や Young 率は窒素含有量とともに増加したものと考えられる。

また、ガラスは極めて脆性的な破壊挙動を示すため、その破壊靱性値の向上は応用面からも非常に重要である。図4に本研究で得られた酸化ガラスの破壊靱性値を示す。測定法による誤差のため多少ばらつきはあるものの、硬度や Young 率と同様、破壊靱性値は窒素含有量とともに増加した。破壊靱性値の増加は、主に新しい破面を形成するのに必要な表面エネルギーの増加により説明できる。したがって、窒素含有量の増加、すなわち、より共有結合性の強い M-N 結合 (M=Si, Al) の数の増加により単調に増加したものと考えられる。

このように、酸化ガラスの機械的性質はガラスの微構造にはあまり影響されず、成分元素間の結合強度のみに強く影響されることがわかった。

3.2 FT-IR

本研究で調製したガラスの陽イオン組成は原子比で Si : Y : Al = 3 : 3 : 2 であり SiO₂ 成分が少ない。図 5-(a) にこの組成の酸化ガラスの IR スペクトルを示す。窒素を含有しないガラスでは、900 と 450 cm⁻¹ 付近に吸収ピークが見られる。SiO₂ を主成分とするケイ酸塩ガラスの場合、Si-O 結合に起因して 1100 cm⁻¹ 付近に吸収ピークがあるが、本系においては網目構成元素である SiO₂ が少ないため、中間酸化物である Al₂O₃ も網目構成成分となっていると思われる。一般に、化学組成が R₂O/Al₂O₃ > 1 (Rは一価の陽イオン) の時、Al は四配位でガラス網目形成元素にもなり、R₂O/Al₂O₃ < 1 の時は Al は六配位でガラス網目修飾イオンとなる¹⁴⁾。本研究では、Yは一価の陽イオンでないが、Y₂O₃/Al₂O₃ = 1.5 > 1 となっている。一方、Al は酸素を四配位する場合と六配位する場合があるが、Tarte¹⁵⁾ は四配位 AlO₄ の IR の吸収ピークが 900~700 cm⁻¹ にあると述べている。したがって、本研究で得られたガラスの主吸収ピークが SiO₂ 成分の多いガラスより低波数側 (1100 cm⁻¹ → 900 cm⁻¹) で認められたのは四配位 Al の存在のためであり、この組成のガラスは SiO₄ と

Fig. 5 FT-IR spectra of glasses

(a) Y-Si-Al-O glass
(b) Subtracted spectra of glasses

(AlO₄)⁻四面体を骨格構造とするアルミノケイ酸塩ガラスであるといえる。450 cm⁻¹ 付近の吸収ピークは Si-O 結合の変角振動に起因している。

図 5-(b) に窒素含有量 3, 7, 13 at% (窒素源として AlN を使用) の酸化ガラスと窒素が導入されていない Y-Si-Al 系酸化ガラスの FT-IR スペクトルの差スペクトルを示す。それぞれのスペクトルにおいて a, b, c の三か所に吸収ピークが見られるが、そのピーク値の波数を表 2 に示す。窒素含有量 7, 13 at% の酸化ガラスは 540, 800, 1030 cm⁻¹ 付近にピーク値があるのに対し、窒素含有量 3 at% の酸化ガラスは 503, 925, 1070 cm⁻¹ 付近にピークが存在する。窒素含有量が 3 at% のガラスの吸収ピーク b (925.3 cm⁻¹) と a (502.6 cm⁻¹) は Si₃N₄ の吸収ピーク (950 と 490 cm⁻¹ 付近) とほぼ一致することから、ガラス中に Si-N 結合が形成されていると思われる。しかしながら、同時に Si-O 結合の伸縮振動を意味する 1071 cm⁻¹ 付近の

14) 土橋正二, ガラスの化学, 講談社 (1978) p.76.

15) P. Tarte, *Spectrochimica Acta*, 23 A, 2127(1976).

Table 2 Wave numbers of the peaks in FT-IR subtracted spectra

Nitrogen content (at%)	Peak positions (cm ⁻¹)		
	a	b	c
3	503	925	1071
7	540	806	1036
13	536	796	1031

吸収も増加しており、このガラスでは分相が生じていることが予想される。一方、窒素含有量が 7, 13 at% のガラスのピーク b は 800 cm⁻¹ 付近に存在するが、これは環状 Si-O(N) 結合の増加を示すものと思われる。AlN の吸収ピークは 700~750 cm⁻¹ に存在するので、共有結合性の Al-N 結合は少ないと考えられる。すなわち、窒素含有量が少ないガラスでは窒素含有量の多い相と少ない相とに分かれた分相構造をとると思われる。さらに窒素含有量が増加すると、アルミノケイ酸塩ガラスの SiO₄ 四面体の頂点の酸素が一様に窒素に置換される構造となるものと思われる。その結果、窒素含有量の多いガラスでは環状ケイ酸塩に特徴的な 800 cm⁻¹ 付近の吸収が現われると同時に、Si-O 伸縮振動による吸収が低波数側にシフトし、O(N)-Si-O⁻ 変角振動 (550 cm⁻¹) に起因する吸収が増加したと考えられる。また、窒素含有量が増加すると (AlO₄)⁻ 四面体の頂点の酸素が窒素に置換される構造を取ることが推測される。この場合、(AlO₃N)²⁻ 四面体は負の電荷を多くもつので周囲に強く正の電荷、すなわち網目修飾イオンである Y³⁺ あるいは Al³⁺ (六配位) を強く引きつける。その結果、網目構造は部分的に切断されるので Si-O(N)-Si 伸縮振動に起因する吸収ピークは窒素含有量が少ないガラスより低波数側にシフトしたものと思われる。

すなわち、ガラス構造への窒素導入の初期段階は橋かけ酸素の位置に置換され密度が急速に増加し、窒素含有量が高くなると一部は非橋かけ酸素の位置に置換されるものと思われる。

3.3 Y/Al 比の影響

窒素、ケイ素含有量を一定に保ち、Y/Al 比を変化させた場合のガラスの性質を調査した。陽イオン組成は (Y+Al):Si=5:3 とした。これは Y-Si-Al-O-N 系の 14 eq% N のガラス化範囲の中央にあたる組成¹¹⁾であり、これにより Y/Al 比を変化させても比較的広い範囲でガラス化することが推測される。窒素含有量は 3, 7 at% の 2 水準 (窒素源として AlN を使用) で行い、Y/Al 比は 0.67~1.7 に変化させた。図 6~8 に Y/Al 比と Vickers 硬度、Young 率、破壊靱性値の関係をそれぞれ示す。図中の斜線部分はガラス化しなかった組成を意味する。窒素含有量にかかわらず、Y/Al 比が大きくなるほど、すなわち、Y 含有量が増加するほど Vickers 硬度と Young 率はわずかに高くなる傾向にある。この理由は明らかではない。しかし、Hyatt ら⁴⁾ は Y-Si-Al 系酸化物ガラスで SiO₂ 含有量を一定とし、Al₂O₃/Y₂O₃ 比を変化させる実験を行い、Y₂O₃ 含有量が高いほど Vickers 硬度が高くなることを報告している。一方、破壊靱性値は窒素含有量が多い組成で、Y/Al 比とともに単調に低下した。破壊靱性値は、Young 率 E 、と亀裂が進行することにより新しく形成された破面の表面エネルギー γ 、の平方根に比例する ($K_{IC} \propto \sqrt{E\gamma}$)。そして、Y/Al 比が大きくなるとガラス骨格構造中の Al が減少する。したがって、 γ が減少する効果が E がわずかに増加

Fig. 6 Change in the Vicker's hardness of glasses with Y/Al ratio in the glasses

Fig. 7 Change in the Young's moduli of glasses with Y/Al ratio in the glasses

Fig. 8 Change in the fracture toughness of glasses with Y/Al ratio in the glasses

する効果を上回ったために、Y/Al 比の増加とともに破壊靱性値が減少したものと考えられる。また、Y/Al 比の変化によりガラスが得られる範囲は窒素含有量が 3 at% で Y/Al=0.67~1.7, 7 at% で Y/Al=0.67~1.5 であった。

3.4 ガラスの熔融温度と性質の関係

図 9-(a) に窒素含有量にともなうガラスの外観の変化を示す

Fig. 9 Optical micrographs of glasses

- (a) Difference in the nitrogen content
(b) Difference in the melting temperatures
(7at% N)

(窒素源として AlN を使用)。酸化ガラスは、窒素含有量が増加するにしたがい黄色く着色するとともに透光性の劣化が生じた。図 9-(b) に窒素含有量 7at% のガラスの熔融温度に対する外観の変化を示す。必要以上に高温で熔融した場合には、ガラスの着色化が進み透光性が悪くなることがわかる。このように、窒素含有量が等しい組成でも熔融温度によりその外観が異なる。これが、可逆的現象であるか否かを把握するために、窒素含有量 7at% の組成で、それぞれ 1600, 1650°C で一度熔融したガラスを 1550°C で再熔融した。1600°C で熔融したガラスは 1550°C で再熔融することで着色はなくなり、透明なガラスが調製できた。一方、1650°C で熔融したガラスは再熔融しても透光性は改善されなかった。しかしながら、黄色の着色は消え、薄い緑色になった。これらのことから、ガラスの黄色の着色化に関しては可逆的現象であり、透光性の劣化は不可逆的現象であると思われた。ガラスの着色化については、アルゴン雰囲気より窒素雰囲気中で熔融した場合の方がより顕著であることから、熔融雰囲気が影響していることがわかった。しかしながら、その機構と原因については不明であった。

一方、Messier ら¹²⁾は Y-Si-Al-O-N 系における透光性の劣化について以下のように報告している。ガラスの透光性に影響をおよぼしているのはガラス中に分散したケイ素金属粒子であり、それは単に Si_3N_4 がケイ素と窒素ガスに分離することによるものではなく酸化物と窒化物の次式で示される反応により生じ、この過程で重量損失も起こる。

ガラス熔融温度 (約 2000 K) において $\text{SiO}(\text{g})$ の分圧は約 10 kPa となるため、この反応は十分に起こり得る。窒素源として Si_3N_4 の代わりに AlN を用いた場合は

の反応が考えられるが $\text{SiO}(\text{g})$ の分圧は熔融温度においてもかなり低いため、重量損失を生ずることなく熔融がスムーズに行われる。

したがって、窒素源として Si_3N_4 を用いた場合より AlN を用

Fig. 10 DTA curves of the glasses with 7at% nitrogen melted at different temperatures

Table 3 Crystalline phases identified at the peaks a, b or c in DTA

Melting temperatures (°C)	Peak positions		
	a	b	c
1550	YAG, t-oxynitride	—	YAG α - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ UK
1600	YAG oxynitride	YAG α - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ t-oxynitride	YAG α - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ t-UK
1650	t-YAG oxynitride	YAG t- α - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ oxynitride	— —

t-; Trace, YAG; $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$, UK; Unknown.

い、できるだけ低温で熔融した場合に透明で着色の少ない酸化ガラス作製が可能となるものと思われる。

また、図 10 に窒素含有量 7at% (窒素源として AlN を使用) のガラスの示差熱分析の結果を示すが、熔融温度により発熱ピークの数と温度が異なる。さらに、それぞれのピーク温度での結晶相を表 3 に示したが、熔融温度により初晶として析出する相の種類と量が若干異なっていた。このことから熔融温度が異なる場合には、得られたガラスの構造が若干異なることが予想される。

4 総 括

Y-Si-Al 系酸化ガラスを溶融法により調製し、その性質を調べた。その結果、以下のことが明らかとなった。

① 陽イオン組成を一定に保ち窒素含有量を増加させた場合、窒素含有量の増加にともない Vickers 硬度, Young 率, 破壊靱性値が増加した。密度は窒素含有量 7at% 付近まで増加するが、それ以上窒素含有量が増加してもほぼ一定の値となった。

② 窒素含有量が一定の組成で、Y/Al 比の増加にともないガラスの破壊靱性値は大きく低下した。Vickers 硬度, Young 率は若干高くなる傾向にあった。

③ ガラス中に窒素が導入されていく過程において、低窒素含有量と高窒素含有量のガラスではその構造が異なるものと思われた。

④ 窒素含有量、熔融温度の上昇にともないガラスは黄色の着

色、透光性の劣化が起こるが、黄色の着色に関しては熔融雰囲気の影響している。ガラスの透光性は熔融温度が高くなるほど劣化する。また、窒素含有量が同じでも熔融温度が異なる場合にはガラス構造が若干異なることが予想された。

Special Articles on New Aspects of Silicon Chemistry

Preparation and Mechanical Properties of Y—Si—Al—O—N Glass

Hisao SUZUKI, Toshimasa IKEDA and Hajime SAITO

*Toyota Technological Institute ; Hisakata, Tempaku-ku,
Nagoya-shi 468 Japan*

A series of Y—Si—Al—O—N glasses, of which cation composition was same, were prepared by melting Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , Si_3N_4 or AlN at high temperature. Densities of the oxynitride glasses increased with nitrogen content up to 7 at% and leveled off. On the other hand, mechanical properties, such as hardness, Young's moduli and fracture toughness, of the glasses increased with nitrogen content in the glasses. The results of a FT-IR measurement suggested that the microstructures of the oxynitride glasses changed with nitrogen content in the glasses.

In the case of the same nitrogen and silicon content, mechanical properties changed with Y/Al ratio in the glasses.

~~~~~